





Lithium based composite oxide particles for battery cathode, which are coated with one or more metal oxides**Publication number:** DE19922522**Publication date:** 2000-11-16**Inventor:** OESTEN RUEDIGER (DE); HEIDER UDO (DE);
KUEHNER ANDREAS (DE); LOTZ NATASCHA (DE);
NIEMAN MARLIES (DE)**Applicant:** MERCK PATENT GMBH (DE)**Classification:****- international:** C01G45/00; C01D15/00; C01G51/00; C01G53/00;
C09C3/06; H01M4/02; H01M4/48; H01M4/58;
H01M4/62; H01M10/40; H01M4/36; H01M4/50;
H01M4/52; C01G45/00; C01D15/00; C01G51/00;
C01G53/00; C09C3/06; H01M4/02; H01M4/48;
H01M4/58; H01M4/62; H01M10/36; H01M4/36;
H01M4/50; H01M4/52; (IPC1-7): C01G45/00;
C01G51/00; C01G53/00; H01M4/48**- european:** C09C3/06B; H01M4/48B2**Application number:** DE19991022522 19990515**Priority number(s):** DE19991022522 19990515**Also published as:** WO0070694 (A1)
 EP1188196 (A1)
 EP1188196 (A0)
 CA2373756 (A1)**Report a data error here****Abstract of DE19922522**

Lithium-mixed oxide particles are coated with one or more metal oxides. An Independent claim is also included for the production of the lithium-mixed oxide particles coated with one or more metal oxides comprising: (a) suspending the particles in an organic solvent; (b) reacting the suspension with a solution of a hydrolyzable metal compound and a hydrolysis solution; (c) filtering off the coated particles; and (d) drying and optionally calcining.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 199 22 522 A 1

21 Aktenzeichen: 199 22 522.2
22 Anmeldetag: 15. 5. 1999
43 Offenlegungstag: 16. 11. 2000

61 Int. Cl.⁷:
C 01 G 45/00
C 01 G 51/00
C 01 G 53/00
H 01 M 4/48

DE 199 22 522 A 1

71 Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

72 Erfinder:
Oesten, Rüdiger, Dr., 64331 Weiterstadt, DE; Heider,
Udo, Dr., 64560 Riedstadt, DE; Kühner, Andreas, Dr.,
64289 Darmstadt, DE; Lotz, Natascha, 64395
Brensbach, DE; Nieman, Marlies, 64347 Griesheim,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Beschichtete Lithium-Mischoxid-Partikel und deren Verwendung
57 Die Erfindung betrifft mit Metalloxid beschichtete Lithium-Mischoxid-Partikel zur Verbesserung der Eigenschaften elektrochemischer Zellen.

DE 199 22 522 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft beschichtete Lithium-Mischoxid-Partikel zur Verbesserung der Hochtemperatur-Eigenschaften elektrochemischer Zellen.

5 Der Bedarf an wiederaufladbaren Lithium-Batterien ist hoch und wird in Zukunft noch sehr viel stärker ansteigen. Die Gründe hierfür sind die hohe erzielbare Energiedichte und das geringe Gewicht dieser Batterien. Anwendung finden diese Batterien in Mobiltelefonen, tragbaren Videokameras, Laptops etc.

Der Einsatz von metallischem Lithium als Anodenmaterial führt bekanntermaßen wegen der Dendritenbildung beim Auflösen und Abscheiden des Lithiums zu einer ungenügenden Zyklenfestigkeit der Batterie und zu einem erheblichen Sicherheitsrisiko (interner Kurzschluß) (J. Power Sources, 54 (1995) 151).

10 Die Lösung dieser Probleme geschah durch Ersatz der Lithiummetall-Anode durch andere Verbindungen, die reversibel Lithiumionen interkalieren können. Das Funktionsprinzip der Lithium-Ionen-Batterie beruht darauf, daß sowohl die Kathoden- als auch die Anodenmaterialien Lithiumionen reversibel interkalieren können. D. h. beim Laden wandern die Lithiumionen aus der Kathode, diffundieren durch den Elektrolyten und werden in der Anode interkaliert. Beim Entladen
15 läuft derselbe Prozeß in umgekehrter Richtung ab. Aufgrund dieser Funktionsweise werden diese Batterien auch "Rocking-chair" oder Lithium-Ionen-Batterien genannt.

Die resultierende Spannung einer solchen Zelle wird bestimmt durch die Lithium-Interkalationspotentiale der Elektroden. Um eine möglichst hohe Spannung zu erreichen, muß man Kathodenmaterialien, die Lithiumionen bei sehr hohen Potentialen und Anodenmaterialien, die Lithiumionen bei sehr niedrigen Potentialen (vs. Li/Li^+) interkalieren, verwenden. Kathodenmaterialien, die diesen Anforderungen genügen, sind LiCoO_2 und LiNiO_2 , welche eine Schichtstruktur aufweisen, und LiMn_2O_4 , welches eine kubische Raumnetzstruktur besitzt. Diese Verbindungen deinterkalieren Lithiumionen bei Potentialen um 4 V (vs Li/Li^+). Bei den Anodenverbindungen erfüllen bestimmte Kohlenstoff-Verbindungen wie z. B. Graphit die Anforderung eines niedrigen Potentials und einer hohen Kapazität.

Anfang der neunziger Jahre brachte die Firma Sony eine Lithium-Ionen-Batterie auf den Markt, die aus einer Lithiumcobaltoxid-Kathode, einem nicht-wäßrigem flüssigen Elektrolyten und einer Kohlenstoff-Anode besteht (Progr. Batteries Solar Cells, 9 (1990) 20).

Für 4V-Kathoden werden LiCoO_2 , LiNiO_2 und LiMn_2O_4 diskutiert und eingesetzt. Als Elektrolyt werden Mischungen verwendet, die neben einem Leitsalz noch aprotische Lösungsmittel enthalten. Die am häufigsten verwendeten Lösungsmittel sind Ethylenkarbonat (EC), Propylenkarbonat (PC), Dimethylkarbonat (DMC), Diethylkarbonat (DEC) und Ethylmethylkarbonat (EMC). Obwohl eine ganze Reihe von Leitsalzen diskutiert werden, wird fast ausnahmslos LiPF_6
30 verwendet. Als Anode dient in der Regel Graphit.

Ein Nachteil der state-of-art Batterien ist, daß die Hochtemperaturlagerfähigkeit und -zyklisierbarkeit schlecht ist. Die Gründe hierfür sind neben dem Elektrolyten die verwendeten Kathodenmaterialien, insbesondere der Lithium-Mangan-Spinell LiMn_2O_4 .

35 Der Lithium Mangan Spinell ist jedoch als Kathode ist für Gerätebatterien ein vielversprechendes Material. Der Vorteil gegenüber LiNiO_2 - und LiCoO_2 -basierten Kathoden ist die verbesserte Sicherheit im geladenen Zustand, die Ungiftigkeit und die geringeren Kosten der Rohmaterialien.

Nachteilig bei dem Spinell sind seine geringere Kapazität und seine ungenügende Hochtemperaturlagerfähigkeit und damit verbunden schlechte Zyklenfestigkeit bei hohen Temperaturen. Als Grund hierfür wird die Löslichkeit des zweiwertigen Mangan im Elektrolyten angesehen (Solid State Ionics 69 (1994) 59; J. Power Sources 66 (1997) 129; J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2178). Im Spinell LiMn_2O_4 liegt das Mangan in zwei Oxidationsstufen vor, nämlich drei- und vierwertig. Der LiPF_6 -haltige Elektrolyt enthält immer auch Verunreinigungen von Wasser. Dieses Wasser reagiert mit dem Leitsalz LiPF_6 unter Bildung von LiF und sauren Komponenten, z. B. HF. Diese sauren Komponenten reagieren mit dem dreiwertigen Mangan im Spinell unter Bildung von Mn^{2+} und Mn^{4+} (Disproportionierung: $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$).
40 Diese Degradation findet auch schon bei Raumtemperatur statt, beschleunigt sich aber mit zunehmender Temperatur.

Eine Möglichkeit, die Stabilität des Spinells bei hohen Temperaturen zu erhöhen, besteht darin, ihn zu dotieren. Beispielsweise kann man einen Teil der Manganionen durch andere, beispielsweise dreiwertige, Metallkationen ersetzen. Antonini et al. berichten, daß Spinelle, die mit Gallium und Chrom dotiert sind (beispielsweise $\text{Li}_{1,02}\text{Ga}_{0,025}\text{Cr}_{0,025}\text{Mn}_{1,95}\text{O}_4$) bei 55°C eine befriedigende Lager- und Zyklenstabilität zeigen (J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2726).
50

Einen ähnlichen Weg beschreiten die Forscher von Bellcore Inc. Sie ersetzen einen Teil des Mangans durch Aluminium und zusätzlich einen Teil der Sauerstoffionen durch Fluoridionen ($(\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y})\text{O}_{4-z}\text{F}_z$). Auch diese Dotierung führt zu einer Verbesserung der Zyklenstabilität bei 55°C (WO 98/56057).

Ein anderer Lösungsansatz besteht darin, die Oberfläche des Kathodenmaterials zu modifizieren. In US 5695887 werden Spinellkathoden vorgeschlagen, die eine reduzierte Oberfläche aufweisen und deren katalytische Zentren durch Behandlung mit Chelatbildnern, z. B. Acetylaceton, abgesättigt werden. Solche Kathodenmaterialien zeigen deutlich reduzierte Selbstentladung und verbesserte Lagerfähigkeit bei 55°C. Die Zyklenfestigkeit bei 55°C wird nur leicht verbessert (Solid State Ionics 104 (1997) 13).
55

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Kathodenpartikel mit einer Schicht zu überziehen, beispielsweise einem Lithiumborat-Glas (Solid State Ionics 104 (1997) 13). Hierfür wird ein Spinell in eine methanolische Lösung von H_3BO_3 , $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ gegeben und bei 50–80°C gerührt, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist. Anschließend wird das Pulver auf 600–800°C erhitzt, um die Umsetzung in das Borat zu gewährleisten. Die Lagerfähigkeit bei hohen Temperaturen wird dadurch verbessert. Eine verbesserte Zyklenfestigkeit wurde jedoch nicht gefunden.
60

In WO 98/02930 werden undotierte Spinelle mit Alkalimetallhydroxid-Lösungen behandelt. Anschließend wird der behandelte Spinell in einer CO_2 Atmosphäre erhitzt, um aus den anhaftenden Hydroxiden die entsprechenden Karbonate zu machen. Die so modifizierten Spinelle zeigen verbesserte Hochtemperaturlagerfähigkeit als auch verbesserte Zyklenfestigkeit bei hohen Temperaturen.
65

Die Beschichtung von Elektroden zur Verbesserung von verschiedenen Eigenschaften von Lithium Ionen Batterien ist schon öfters beschrieben worden.

Beispielsweise wird die Kathode und/oder Anode in der Weise beschichtet, daß auf den Stromableiter das Aktivmaterial zusammen mit Binder und einem leitfähigen Material aufpastiert wird.

Anschließend wird eine Paste, bestehend aus dem Beschichtungsmaterial, Binder und/oder Lösungsmittel auf die Elektrode aufgebracht. Als Beschichtungsmaterialien werden anorganische und oder organische Materialien, die leitfähig sein können, benannt, z. B. Al_2O_3 , Nickel, Graphite, LiF, PVDF etc. Lithium-Ionen-Batterien, die solcherart beschichtete Elektroden enthalten, zeigen hohe Spannungen und Kapazitäten sowie eine verbesserte Sicherheitscharakteristik (EP 836238).

Ganz ähnlich wird auch in US 5869208 vorgegangen. Auch hier wird erst die Elektrodenpaste (Kathodenmaterial: Lithium Mangan Spinell) hergestellt und auf den Stromableiter aufgebracht. Dann wird die Schutzschicht, bestehend aus einem Metalloxid und Binder, auf die Elektrode aufpastiert. Verwendete Metalloxide sind beispielsweise Aluminiumoxid, Titanoxid und Zirkonoxid.

In JP 08236114 wird ebenfalls erst die Elektrode hergestellt, vorzugsweise $\text{LiNi}_{0,5} \cdot \text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ als Aktivmaterial, und dann eine Oxidschicht durch Sputtern, Vakuum Verdampfung oder CVD aufgebracht.

In JP 09147916 wird eine Schutzschicht, bestehend aus festen Oxidpartikeln, beispielsweise MgO , CaO , SrO , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , und einem Polymer, auf die Seite des Stromableiters aufgebracht, die die Elektrode enthält. Dadurch werden hohe Spannungen und eine hohe Zyklenfestigkeit erreicht.

Ein anderer Weg wird in JP 09165984 beschritten. Als Kathodenmaterial dient der Lithium Mangan Spinell, der mit Boroxid beschichtet wird. Diese Beschichtung wird während der Spinell-Synthese erzeugt. Hierzu werden eine Lithium-, Mangan- und Borverbindung in einer oxidierenden Atmosphäre calciniert. Die so erhaltenen Boroxid-beschichteten Spinelle zeigen keine Manganauflösung bei hohen Spannungen.

Es wird aber nicht nur mit oxidischen Materialien beschichtet, sondern auch mit Polymeren wie in JP 07296847 zur Verbesserung der Sicherheitscharakteristik beschrieben. In JP 08250120 erfolgt die Beschichtung mit Sulfiden, Seleniden und Telluriden zur Verbesserung der Zyklen-Performance und in JP 08264183 mit Fluoriden zur Verbesserung der Zyklenlebensdauer.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Elektrodenmaterialien zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht besitzen und bei hohen Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur, verbesserte Lagerfähigkeit und Zyklenfestigkeit aufweisen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch Lithium-Mischoxid Partikel, welche mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichtet sind.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Beschichtung der Lithium-Mischoxid-Partikel und die Anwendung in elektrochemischen Zellen, Batterien und sekundären Lithiumbatterien.

Die vorliegende Erfindung betrifft undotierte und dotierte Mischoxide als Kathodenmaterialien ausgewählt aus der Gruppe $\text{Li}(\text{MnMe}_2)_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{CoMe}_2)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Me}_y)\text{O}_2$, wobei Me mindestens ein Metallkation aus den Gruppen IIa, IIIa, IVa, IIb, IIIb, IVb, VIb, VIIb, VIII des Periodensystems bedeutet. Besonders geeignete Metallkationen sind Kupfer, Silber, Nickel, Magnesium, Zink, Aluminium, Eisen, Cobalt, Chrom, Titan und Zirkon, für die Spinell-Verbindungen auch Lithium. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen die für 4V-Kathoden geeignet sind mit verbesserten Hochtemperatureigenschaften, insbesondere bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur, deren Herstellung und Verwendung, insbesondere als Kathodenmaterial in elektrochemischen Zellen.

In der vorliegenden Erfindung werden die Lithium-Mischoxid-Partikel, um eine verbesserte Lagerfähigkeit und Zyklierbarkeit bei hohen Temperaturen (oberhalb der Raumtemperatur) zu erhalten, mit Metalloxiden beschichtet.

Als Beschichtungsmaterialien sind verschiedene Metalloxide, insbesondere Oxide bzw. Mischoxide von Zr, Al, Zn, Y, Ce, Sn, Ca, Si, Sr, Mg und Ti sowie deren Mischungen, beispielsweise ZnO , CaO , SrO , SiO_2 , CaTiO_3 , MgAl_2O_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ce_2O_3 , Y_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 und MgO , geeignet.

Es wurde gefunden, daß durch die Beschichtung mit den besagten Metalloxiden die unerwünschten Reaktionen des Elektrolyten mit den Elektrodenmaterialien stark gehemmt werden können.

Überraschend wurde gefunden, daß es durch die Beschichtung der Lithium-Mischoxid-Partikel zur deutlichen Verbesserung der Hochtemperaturzyklenstabilität der daraus gefertigten Kathoden kommt. Dies führt fast zur Halbierung des Kapazitätsverlustes pro Zyklus des beschichteten Kathodenmaterials gegenüber unbeschichteten Kathodenmaterialien.

Zusätzlich konnte eine verbesserte Lagerfähigkeit oberhalb der Raumtemperatur gefunden werden. Mit Metalloxiden beschichtete Spinelle weisen eine deutlich reduzierte Manganauflösung auf.

Desweiteren wurde gefunden, daß die Beschichtung der einzelnen Partikel gegenüber der Beschichtung der Elektrodenbänder einige Vorteile hat. Bei Beschädigung des Elektrodenmaterials kann bei den beschichteten Bändern der Elektrolyt einen großen Teil des aktiven Materials angreifen, während bei der Beschichtung der einzelnen Partikel diese unerwünschten Reaktionen stark lokalisiert bleiben.

Mit dem Beschichtungsverfahren werden Schichtdicken zwischen 0,03 μm und 5 μm erzielt. Bevorzugte Schichtdicken sind zwischen 0,05 μm und 3 μm . Die Lithium-Mischoxid Partikel können ein- oder mehrfach beschichtet werden.

Die beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikel können mit den üblichen Träger- und Hilfsstoffen zu 4V-Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien verarbeitet werden.

Zudem wird die Beschichtung bei dem Zulieferer durchgeführt, so daß der Batteriehersteller, die für das Beschichten notwendigen, Verfahrensänderungen nicht vornehmen muß.

Aufgrund der Beschichtung der Materialien ist auch die Verbesserung der Sicherheitsaspekte zu erwarten.

Durch die Beschichtung des Kathodenmaterials mit anorganischen Materialien, werden die unerwünschten Reaktionen des Elektrodenmaterials mit dem Elektrolyten stark gehemmt, und damit eine Verbesserung der Lagerfähigkeit und Zyklenfestigkeit bei höheren Temperaturen erreicht.

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung erläutert.

Verfahren zur Beschichtung von Kathodenmaterialien

4V-Kathodenmaterialien, insbesondere Materialien mit Schichtstruktur (z. B. $\text{Li}(\text{CoMe}_2)\text{O}_2$ oder $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Me}_y)\text{O}_2$) und Spinelle (z. B. $\text{Li}(\text{MnMe}_2)_2\text{O}_4$), werden in polaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Alkohole, Aldehyde, Halogenide oder Ketone, Spinelle auch in Wasser, suspendiert und in ein Reaktionsgefäß gegeben. Die Materialien können auch in unpolaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Cycloalkanen oder Aromaten, suspendiert werden. Das Reaktionsgefäß ist beheizbar und mit einem Rührer ausgestattet. Die Reaktionslösung wird auf Temperaturen zwischen 10 und 100°C, in Abhängigkeit vom Siedepunkt des Lösungsmittels, erwärmt.

Als Beschichtungslösung sind lösliche Metallsalze, ausgewählt aus der Gruppe der Zirkonium-, Aluminium-, Zink-, Yttrium-, Cer-, Zinn-, Calcium-, Silicium-, Strontium-, Titan- und Magnesiumsalze und deren Mischungen, die in organischen Lösungsmitteln, bzw. Wasser löslich sind, geeignet. Als Hydrolyselösung sind, entsprechend des verwendeten Lösungsmittels der Beschichtungslösung, Säuren, Basen oder Wasser geeignet.

Die Beschichtungslösung und die Hydrolyselösung werden langsam zudosiert. Die Dosiermengen und Geschwindigkeiten sind abhängig von den gewünschten Schichtdicken und den eingesetzten Metallsalzen. Um zu gewährleisten, daß die Hydrolysereaktion quantitativ abläuft, wird die Hydrolyselösung im Überschuß zugegeben.

Nach dem Ende der Reaktion wird die Lösung abfiltriert und das erhaltene Pulver getrocknet. Um eine vollständige Umsetzung in das Metalloxid sicherzustellen, muß das getrocknete Pulver noch calciniert werden. Das Pulver wird auf 400°C bis 1000°C, vorzugsweise auf 700 bis 850°C, erhitzt und 10 min bis 5 Stunden, vorzugsweise 20 bis 60 min, bei dieser Temperatur gehalten.

Die Beschichtung der Partikel kann ein- oder mehrfach durchgeführt werden. Dabei kann, falls gewünscht, die erste Beschichtung mit einem Metalloxid und die nächsten Beschichtungen mit den Oxiden anderer Metalle erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Verfahren zur Beschichtung von Kathodenmaterialien mit ZrO_2

100 g Lithium-Mangan-Spinell, SP30 Selectipur® der Firma Merck, und 500 ml Ethanol, welches als Lösungsmittel dient, werden in einen 2 Literkolben gegeben. Dieser Kolben taucht in ein Wasserbad ein und ist mit einem Rührwerkzeug versehen. Das Wasserbad wird auf 40°C erhitzt.

Als Beschichtungslösung dient Tetrapropylorthozirkonat (26,58 g), welches in Ethanol (521, 8 ml) gelöst wird. Als Hydrolyselösung dient Wasser (14,66 g). Beide Lösungen werden langsam zudosiert. Die Zirkonpropylatzugabe ist nach ca. 6,5 Stunden beendet. Um zu gewährleisten, daß die Hydrolysereaktion auch quantitativ abläuft, wird zur Nachhydrolyse noch weitere 16,2 Stunden Wasser (36,4 g) zugegeben.

Nach Ende der Reaktion wird die ethanolische Lösung abfiltriert und das erhaltene Pulver bei ca. 100°C getrocknet. Um eine vollständige Umsetzung in das ZrO_2 sicherzustellen, muß das getrocknete Pulver noch calciniert werden. Daher wird nach der Trocknung das Pulver auf 800°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gehalten.

Beispiel 2

Lagertest bei erhöhten Temperaturen

Es werden kommerziell erhältliche Spinell-Kathodenpulver, SP30 und SP35 Selectipur® von Merck, eingesetzt. Die Proben, SP30, unbehandelt und mit ZrO_2 -beschichteter SP30, werden jeweils in eine 1-Liter-Aluminiumflasche gegeben (ca. 3 g Probe) und mit 30 ml Elektrolyt versetzt (LP600 Selectipur® von Merck, EC : DEC : PC 2 : 1 : 3 1M LiPF_6). Anschließend werden die Aluminiumflaschen gasdicht verschlossen. Diese Vorbereitungen werden alle in einer mit Argon gespülten Glove-Box durchgeführt. Die so vorbereiteten Flaschen werden dann aus der Glove-Box ausgeschleust und in einem Trockenschrank bei 80°C 6 bzw. 13 Tage gelagert. Nach Beendigung des Lagertests werden die auf Raumtemperatur abgekühlten Aluminiumflaschen wieder in die Glove-Box eingeschleust und dort geöffnet. Der Elektrolyt wird abfiltriert und die im Elektrolyt gelöste Manganmenge wird mittels ICP-OES quantitativ bestimmt.

In Tabelle 1 sind die Analysenergebnisse der unbeschichteten und beschichteten Lithium-Mangan-Spinelle gegenübergestellt.

Tabelle 1

Ergebnisse der Manganbestimmung

	SP30 unbeschichtet	SP30 beschichtet mit ZrO_2
Raumtemperatur, 15 Tage	5ppm	3ppm
80°C, 6 Tage	220ppm	100ppm
80°C, 13 Tage	460ppm	140ppm

Die Manganauflösung bei den nicht beschichteten Spinellen ist sehr stark und nimmt mit zunehmender Zeit weiter zu. Bei den beschichteten Spinellen dagegen ist die Manganauflösung deutlich reduziert sowohl in absoluten Zahlen als auch als Funktion der Lagerzeit. Die deutliche Verbesserung der Hochtemperaturlagerfähigkeit auf Grund der Metalloxidbeschichtung für diese Kathodenmaterialien ist klar nachweisbar.

Beispiel 3

Zyklisieren bei hohen Temperaturen

Das nach Beispiel 1 hergestellte, beschichtete Kathodenpulver, und als Vergleich ein unbeschichtetes Material SP30 Selectipur® von Merck, werden bei 60°C zyklisiert.

Zur Elektrodenherstellung wird das Kathodenpulver mit 15% Leitruss und 5% PVDF (Bindermaterial) gut vermischt. Die so hergestellte Paste wird auf ein Aluminiumnetz, welches als Stromableiter dient, aufgetragen und über Nacht bei 175°C unter Argonatmosphäre und vermindertem Druck getrocknet. Die getrocknete Elektrode wird in der mit Argon gespülten Glove-Box eingeschleust und die Meßzelle eingebaut. Als Gegen- und Referenzelektrode dient Lithiummetall. Als Elektrolyt wird LP 50 Selectipur® von Merck verwendet (1M LiPF_6 in EC : EMC 50 : 50 Gew.-%). Die Meßzelle mit den Elektroden und dem Elektrolyt wird in einen Stahlbehälter gestellt, der gasdicht verschlossen wird. Die so hergestellte Zelle wird aus der Glove-Box ausgeschleust und in einen Klimaschrank gestellt, der auf 60°C eingestellt wird. Nach Anschluß der Meßzelle an einen Potentiostaten/Galvanostaten wird die Elektrode gezykelt (Laden: 5 Stunden, Entladen: 5 Stunden).

Das Ergebnis ist, daß die Zyklenstabilität des unbeschichteten Spinells geringer als die des beschichteten ist.

In den ersten 5 Zyklen laufen irreversible Reaktionen wie zum Beispiel Filmbildung auf Kathode und Anode ab, so daß sie für die Berechnung nicht herangezogen werden. Der Kapazitätsverlust pro Zyklus des unbeschichteten Spinells ist dann 0,78 mAh/g, während der ZrO_2 -beschichtete Spinell nur 0,45 mAh/g pro Zyklus verliert. Dies ist fast eine Halbierung des Kapazitätsverlustes pro Zyklus. Dies zeigt, daß die Hochtemperaturzyklenstabilität der Kathodenpulver durch Beschichtung mit Oxiden deutlich verbessert ist.

Patentansprüche

1. Lithium-Mischoxid-Partikel, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichtet sind.
2. Lithium-Mischoxid-Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel aus der Gruppe $\text{Li}(\text{MnMe}_2)_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{CoMe}_2)_2\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Me}_2)_2\text{O}_2$ und andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen ausgewählt sind.
3. Lithium-Mischoxid-Partikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide aus der Gruppe ZnO , CaO , SrO , SiO_2 , CaTiO_3 , MgAl_2O_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ce_2O_3 , Y_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 und MgO ausgewählt sind.
4. Lithium-Mischoxid-Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicken der Metalloxide 0,05–3 μm betragen.
5. Kathoden, im wesentlichen Lithium-Mischoxid-Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 und übliche Träger- und Hilfsstoffe enthaltend.
6. Verfahren zur Herstellung von mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension mit einer Lösung einer hydrolysierbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden.
7. Verfahren zur Herstellung von mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide aus der Gruppe ZnO , CaO , SrO , SiO_2 , CaTiO_3 , MgAl_2O_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ce_2O_3 , Y_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 und MgO ausgewählt sind.

8. Verfahren zur Herstellung von mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyselösung Säuren, Basen oder Wasser sind.

9. Verwendung von beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Kathoden mit verbesserter Lagerfähigkeit und Zyklenfestigkeit bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur.

10. Verwendung von beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von 4V-Kathoden.

11. Verwendung von beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in Elektroden für elektrochemische Zellen, Batterien und sekundäre Lithiumbatterien.